

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT APPLICATION PUBLICATION GAZETTE (A)

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Patent Publication No.:

62 - 64061

(43) Publication Date: 3/20/1987

(51) Int. Cl.⁵ Ind. Mark Processing No.
H 01 M 4 / 42 2117 - 5H

Examination Status: Unexamined; Number of Claims: 1 (4 Total Pages)

(54) Title of Invention: Alkaline Zinc Storage Battery

(21) Application No.: 60 - 204648

(22) Application Date: 9/17/1985

(72) Inventor: Sanehiro Furukawa

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keiinhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Kenji Inoue

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keiinhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Mitsuzo Nogami

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keiinhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(71) Applicant: Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keiinhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(74) Representative: Yukio Omata, Patent Attorney, and 1 other

SPECIFICATIONS

1. Title of Invention

Alkaline Zinc Storage Battery

2. Scope of Claims

1) An alkaline zinc storage battery wherein the main ingredient of the active material for the negative electrode is at least one type of zinc oxide or metallic zinc, and an additive consisting of at least one type selected from an oxide or hydroxide of a metal with an oxidation reduction potential higher than that of zinc, and strontium hydroxide are added thereto.

2) The alkaline zinc storage battery as set forth in Claim 1 wherein the added amount of strontium hydroxide is 1 to 10% by weight the total volume of the active material for the negative electrode, the additive, and the strontium hydroxide.

3. Detailed Description of Investment

(Field of Industrial Use)

The present invention is related to an alkaline zinc storage battery such as a nickel - zinc storage battery, or silver - zinc storage battery, or the like, which uses zinc oxide or metallic zinc as the active material for the negative electrode.

(Prior Art)

The zinc used as the active material for the negative zinc electrodes of the aforementioned alkaline zinc storage batteries is highly beneficial since it possesses a high energy density per weight unit and is relatively inexpensive. Nevertheless, at the time of discharge zinc is emitted into the alkaline electrolyte to produce a zinc ion $Zn(OH)_4^{2-}$ which electro crystallizes dendritic or spongy shaped crystals (hereinafter referred to as "dendrites") on the surface of the zinc electrode. The electro crystallized zinc passes through the separator to come in contact with the other electrode and cause an internal short circuit. This leads to a significantly shorter cycle life for the battery.

In order to eliminate the abovementioned adversity caused by the electro crystallized zinc, and improve the zinc electrode and cycle life of the battery, hydroxides of alkaline earth metals, such as magnesium hydroxide, barium hydroxide, or the like, are added to the active material of the negative electrode. This method was well publicized in Japan Patent Publication No. 48 - 27099. The addition of these types of hydroxides causes the zinc ion emitted into the electrolyte at the time of discharge to immediately react with the hydroxide, and adhere inside the negative electrode. This in turn inhibits the amount of free zinc ion in the electrolyte and prevents the formation of zinc dendrites at the time of charging.

Nevertheless, under this method a large amount of alkaline earth metal hydroxide must be added to the active material of the negative electrode in order to effectively prevent the growth of zinc dendrites. This in turn encourages a reduction in capacity for the zinc electrode.

As such, Japan Patent Publication No. 54 - 9696, and the like, have proposed methods in which metals with higher oxidation reduction potentials than zinc, such as cadmium, lead, indium, tin, and the like, or the hydroxides thereof, are added together with calcium oxide to the active material of the negative electrode. Under these proposed methods, the addition of the aforementioned metals or the hydroxides thereof increases the capacity coefficient, while the action of the calcium hydroxide inhibits the growth the dendritic electro crystallized zinc. This prevents reduced capacity and extends the cycle life of the battery, making it possible to maintain zinc electrode capacity over the long term.

(Issue Addressed by Invention)

Nevertheless, while these methods, which call for the addition the aforementioned metals or the like and calcium hydroxide, extend the life cycle of the battery by preventing reduced capacity, during a high rate electrical discharge cycle the active material particles in the negative electrode enlarge and concentrate on the surface of the zinc electrode, causing the active material to breakup and preventing a sufficiently long cycle life.

(Means Adopted to Address Issue)

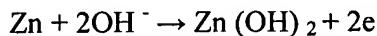
In the alkaline zinc storage battery of the present invention the main ingredient of the active material for the negative electrode is at least one type of zinc oxide or metallic zinc, and an additive consisting of at least one type selected from an oxide or hydroxide of a metal with an oxidation reduction potential higher than that of zinc, and strontium hydroxide are added thereto.

The aforementioned metal with an oxidation reduction potential higher than that of zinc may include cadmium, lead, indium, tin, or the like, and will produce the same effect whether added as an oxide or a hydroxide.

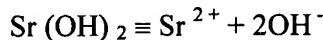
The added amount of strontium hydroxide should be between 1 and 10% the weight volume of the active material for the negative electrode and all additives (the additive consisting of at least one oxide or hydroxide for the aforementioned metals, and strontium hydroxide). At less than 1% by weight the desired effect of strontium hydroxide is insufficient, while at more the 10% by weight, the amount of strontium hydroxide not contributing to the reaction increases and causes a reduction in capacity.

(Effect)

Strontium hydroxide is a material that does not contribute to the cell reaction in the alkaline zinc storage battery, and is micro soluble in water. This strontium hydroxide thought to inhibit the growth of zinc dendrites and effectively work to maintain capacity during high rate electrical discharge cycles. Namely, the ease at which the particles enlarge in the active material in the negative electrode of the zinc electrode during a high rate electrical discharge cycle is thought to be caused by the concentration of voltage, in other words the high reaction speed of the electrical discharge. The electrical discharge reaction in zinc is as shown in the following reaction formula:



As such, the supply of hydroxide ions does not follow the location at which the electrical discharge reaction is concentrated, and as such the pH of the electrolyte declines locally. As such, small amounts of strontium hydroxide, at the right side of the collimation shown in the following formula, dissolve in at the locations in which pH has declined.



In addition, when electrical discharge growths increase with progression of the electrical discharge, the concentrating of the current is relaxed and pH returns to its original value. At the same time, the strontium ions dissolved in the electrolyte at the right side of the collimation of the preceding formula are deposited and incorporated in the active material.

Under this type of mechanism, the matter not contributing to the reaction, the strontium hydroxide, is taken into the location at which the electrical current of the zinc electrode is concentrated, and the action of this strontium hydroxide is thought to inhibit the enlarging of the active material particles in the negative electrode. In addition, the strontium hydroxide does not easily react with zinc, harden and concentrate on the surface of the zinc electrode like calcium hydroxide does.

The additive which contains at least one type of oxide or hydroxide of a metal with a higher oxidation reduction potential than zinc, increases the utilization capacity of the zinc electrode, and works to maintain the capacity of the zinc electrode over a long term cycle.

(Example Embodiments)

As shown in Table 1, we added poly tetra fluoro ethylene as a binding agent to mixtures A through E which contained metallic zinc as the active material for the negative electrode and indium hydroxide or the like as additives. Water was added to the mixtures which were kneaded, mixed, and then pressure rolled into sheet using a

roller. These sheets had collector plates measuring 5 cm long by 4 cm wide pressure adhered thereto, and were then desiccated to produce zinc electrodes A through E.

Table 1

	Zinc Oxide	Zinc	Additives	
			Indium Hydroxide	Other
A	80%	10%	5%	Magnesium Hydroxide 5%
B	80%	10%	5%	Calcium Hydroxide 5%
C	80%	10%	5%	Strontium Hydroxide 5%
D	80%	10%	5%	Barium Hydroxide 5%
E	85%	10%	5%	-

The four units each of the five types, A through E, of zinc electrodes produced in the foregoing manner, were prepared, combined with three units each of a conventional nickel electrodes having the same dimensions, a micro porous film, and a separator consisting of a non-woven nylon fabric to produce nickel zinc storage batteries A through E (nominal capacity of approximately 2 Ah).

Nickel zinc storage batteries A through E were subjected to charging and discharging cycles which called for a five hour of charging at 500 mA, followed by an electrical discharging at 4 A until the battery current fell to 1.3 V, and this cycle was repeated until battery capacity fell to 1.5 Ah. The number of cycles at that point in time was then set as the cycle life of the respective batteries. The results of this testing are shown in Table 2. The number of cycles shown in Table 2 represent the average cycle life for eight of the ten test batteries prepared for each of nickel zinc batteries A through E, dropping the highest and lowest values.

Table 2

Cycle Life (4)

A	258
B	201
C	385
D	295
E	260

As illustrated by the foregoing Table, the cycle life for the battery incorporating the zinc electrode with strontium hydroxide added thereto was markedly longer than the cycle lives for the other batteries. This indicates that strontium hydroxide improves cyclical characteristics in high rate electrical discharge cycles.

As such, it can be extrapolated that the fact that only strontium hydroxide contributed to the improvement of characteristics in high rate electrical discharge cycles is closely related to the solubility product. The solubility products (K_{sp}) for the magnesium hydroxide, calcium hydroxide, strontium hydroxide and barium hydroxide used in our testing are shown in Table 3.

Table 3

Solubility Product (K_{sp})

magnesium hydroxide	1.8×10^{-11}
calcium hydroxide	5.5×10^{-6}
strontium hydroxide	9×10^{-4}
barium hydroxide	(Easily Soluble)

Of these four types of hydroxides, the solubility product for magnesium hydroxide was very high, and as such the material not contributing to the reaction retained the same particle shape as at the time of the production of the electrode and did not dissolve into the electrolyte, which is suppose to supply hydroxide ions. As such it does not contribute to the improvement of cyclical characteristics during high rate electrical discharges. In addition, the solubility product for the calcium hydroxide was also extremely high, and while it did work to supply hydroxide ions into the electrolyte, it reacted with the zinc ions produced in the electrical discharges, and concentrated on the surface of the zinc electrode, causing the active material for the negative electrode to easily separate from the collector. This conversely worsened the cyclical characteristics of the battery. Furthermore, barium hydroxide is easily soluble, and while it acts to supply hydroxide ions into the electrolyte, for some reason which is still unknown, it does not markedly contribute to the improvement of cyclical characteristics during high rate electrical discharges. Based on the above reasoning, we believe that strontium hydroxide contributes to the improvement of cyclical characteristics during high rate electrical discharges.

Next we examined the preferred additive volumes for the strontium hydroxide, and prepared zinc electrodes which respectively contained strontium hydroxide content of 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 and 20 percentage by weight to the total volume of the active material for the negative electrode consisting of zinc oxide and metallic zinc, the indium hydroxide and the strontium hydroxide. These were combined with conventional nickel electrodes to produce nickel zinc storage batteries with nominal capacities of approximately 2 Ah. These batteries where then subjected to charge and discharge cycle life testing under the same terms and conditions as discussed above, to determine the cycle lives thereof. As illustrated in the attached Figure, we determined the effective content volume of the strontium hydroxide additive to be between 1 and 10% by weight. At less than 1% by weight the desired effect of strontium hydroxide is insufficient, while at more the 10% by weight, the amount of strontium hydroxide not contributing to the reaction increases and causes a reduction in capacity.

(Result of Invention)

As explained above, the alkaline zinc storage battery of the present invention effectively prevents the enlarging of particles in the active material of the negative electrode during high rate electrical discharge cycles, and produces a sufficient cycle life even against high rate electrical discharges.

4. Brief Description of Drawings

The attached drawing is a graph that illustrates the relationship between the amount of strontium hydroxide added and the cycle life of the battery.

Drawing

Vertical axis: Cycle Life

Horizontal axis: Amount of Strontium Hydroxide Added (Weight %)

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-64061

⑫ Int. Cl. 4

H 01 M 4/42

識別記号

庁内整理番号

2117-5H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ亜鉛蓄電池

⑮ 特願 昭60-204648

⑯ 出願 昭60(1985)9月17日

⑰ 発明者 古川 修弘	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発明者 井上 健次	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発明者 野上 光造	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 出願人 三洋電機株式会社	守口市京阪本通2丁目18番地	
⑰ 代理人 弁理士 尾股 行雄	外1名	

明 稲田 謹

1. 発明の名称

アルカリ亜鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

- 酸化亜鉛あるいは金属亜鉛の少なくとも一種を主成分とする陰極活性物質に、亜鉛より酸化還元電位が貴な金属の酸化物あるいは水酸化物から選ばれた少なくとも1種の添加物と、水酸化ストロンチウムとを添加してなることを特徴とするアルカリ亜鉛蓄電池。
- 陰極活性物質、添加物及び水酸化ストロンチウムの合計量に対する水酸化ストロンチウムの添加量が1～10重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ亜鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

この発明は、ニッケル-亜鉛蓄電池や銀-亜鉛蓄電池等のように、陰極活性物質として酸化亜鉛または金属亜鉛を用いるアルカリ亜鉛蓄電池

に関するものである。

〈従来の技術〉

上記のようなアルカリ亜鉛蓄電池で亜鉛極の陰極活性物質として用いられている亜鉛は、単位重量あたりのエネルギー密度が大きく且つ安価である等といった利点を有する反面、放電時に亜鉛がアルカリ電解液に溶出して生じた亜鉛酸イオン $Zn(OH)_4^{2-}$ が充電時に亜鉛極表面に樹枝状あるいは海綿状結晶（以下「テンドライト」という）となって電析し成長するので、充放電を繰り返すと、この電析亜鉛がセバレータを通し対極に接触して内部短絡を引き起こすことから、電池のサイクル寿命が短くなる等という不都合がある。

上記したような電析亜鉛に起因する不都合を解消し、亜鉛極並びに電池のサイクル寿命を改善するため、例えば特公昭48-27099号公報に開示されているように、陰極活性物質中に水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等のようなアルカリ土類金属の水酸化物を添加する方法が知ら

れている。このような水酸化物の添加により、放電時に電解液に溶出した亜鉛酸イオンは直ちにこれらの水酸化物と反応して陰極内に固定されるため、電解液中における遊離の亜鉛酸イオンの量が抑えられ、この結果、充電時における亜鉛のデンドライトの成長が防止できる訳である。

ところが、このような方法では、亜鉛のデンドライトの成長を効果的に防止するためにはアルカリ土類金属の水酸化物を多量に陰極活物質中に添加しなければならないことから亜鉛極の容量低下を招くという欠点がある。

このため、例えば特公昭54-9696号公報に開示されているように、カドミウム、鉛、インジウム、スズ等のような酸化還元電位が亜鉛よりも貴な金属あるいはこれらの金属の酸化物を水酸化カルシウムと共に陰極活物質中に添加する方法が提案されている。この方法によれば、上記金属あるいは金属酸化物の添加により亜鉛極の利用率が向上し、また水酸化カルシウムの

- 3 -

上記の如き亜鉛より酸化還元電位が貴な金属としては、カドミウム、鉛、インジウム、スズ等の金属が挙げられ、酸化物として添加しても水酸化物として添加しても同様の効果が得られる。

また、水酸化ストロンチウムの添加量としては、陰極活物質と全添加物（上記金属の酸化物あるいは水酸化物から選ばれた少なくとも1種の添加物、水酸化ストロンチウム）との合計量に対して1～10重量%の範囲が好ましく、1重量%未満では所望の効果が少なく、また10重量%超では反応未関与量の増大により容量低下を招いてしまう。

（作用）

水酸化ストロンチウムはアルカリ亜鉛蓄電池の電池反応における反応未関与物質であると同時に水に対し微溶性である。この水酸化ストロンチウムが亜鉛のデンドライトの成長を抑制する他、高率放電のサイクルにおいて容量維持の効果を発揮するのは次の理由によるものと思わ

- 5 -

作用によりデンドライト状電析亜鉛の成長が抑制されるので、容量低下を招くことなく電池サイクル寿命が改善され、長期サイクルにわたって亜鉛極の容量維持を図ることができる。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、上記のような金属等と水酸化カルシウムとを添加する方法によれば容量低下を招くことなく電池サイクル寿命が改善されるものの、高率放電のサイクルにおいては、陰極活物質粒子の粗大化並びに亜鉛極表面の高密度化に起因する活物質の剥がれが起こるために十分なサイクル寿命が得られないという欠点がある。

（問題点を解決するための手段）

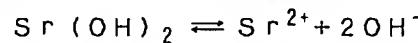
この発明のアルカリ亜鉛蓄電池は、酸化亜鉛あるいは金属亜鉛の少なくとも一種を主成分とする陰極活物質に、亜鉛より酸化還元電位が貴な金属の酸化物あるいは水酸化物から選ばれた少なくとも1種の添加物と、水酸化ストロンチウムとを添加してなることを要旨とする。

- 4 -

れる。即ち、高率放電のサイクルにおいて亜鉛極中の陰極活物質粒子が粗大化し易いところは電流の集中が起こる部分、つまり放電反応速度が大きい部分であると考えられる。亜鉛極における放電反応は

$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$

なる反応式で示され、このため、放電反応が集中する部分では水酸イオンの供給が追いつかなくなるために局所的に電解液のpHが下がってしまう。このようにpHが下がった場所では、次式により示される平行が右に傾いて微量の水酸化ストロンチウムが溶解する。



また、放電が進んで放電生成物が増加していくと、電流の集中が緩和されてくることから、pHが元に戻り、これと同時に上記平行が左に傾いて電解液中に溶解していたストロンチウムイオンが水酸化ストロンチウムとして析出して活物質中に取り込まれる。

このようなメカニズムにより、亜鉛極の電流

- 6 -

が集中する場所では反応未関与物質である水酸化ストロンチウムが取り込まれ、この水酸化ストロンチウムの作用により陰極活性物質粒子の粗大化が抑制されるものと考えられる。また、水酸化ストロンチウムは水酸化カルシウムのように亜鉛と容易に反応して固化し亜鉛極表面を高密度化させることもない。

尚、亜鉛より酸化還元電位が貴な金属の酸化物あるいは水酸化物から選ばれた少なくとも1種の添加物は、亜鉛極の利用率を向上させ、長期のサイクルにわたり亜鉛極の容量を維持する働きをする。

〈実施例〉

第1表に示した通り、陰極活性物質としての金属亜鉛と酸化亜鉛に水酸化インジウム等の添加物を加えたA～Eの混合物に、接着剤としてポリテトラフルオロエチレンを夫々加え、水を加えて混練した後、ローラにより圧延してシート状とした。これらのシートを、縦5cmで横4cmの集電板の両面に接着し、その後乾燥させて5

- 7 -

で繰り返し行ない、その時のサイクル数をサイクル寿命とした。この結果を第2表に示す。尚、第2表に示したサイクル数は、ニッケル亜鉛蓄電池A～Eを夫々10個作り、それぞれ充放電サイクル試験した時の、最もサイクル数の低いもの2つを除いた残り8つのサイクル寿命の平均値である。

第2表
サイクル寿命(∞)

A	258
B	201
C	385
D	295
E	260

上表より、水酸化ストロンチウムを添加した亜鉛極を用いたもののサイクル寿命が格段に優れており、水酸化ストロンチウムが高率放電のサイクルにおけるサイクル特性向上に寄与していることがわかる。

このように、水酸化ストロンチウムのみが高

率放電サイクルの特性向上に寄与するのは溶解度積と深い関係があるものと推察される。そこで、実験に用いた水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムの溶解度積(K_{sp})を第3表に示す。

第1表

酸化亜鉛	亜鉛	添 加 物	
		水酸化インジウム	その他の
A	80%	10%	5% 水酸化マグネシウム 5%
B	80%	10%	5% 水酸化カルシウム 5%
C	80%	10%	5% 水酸化ストロンチウム 5%
D	80%	10%	5% 水酸化バリウム 5%
E	85%	10%	5% -

以上のようにして作った5種類の亜鉛極A～Eを各々4枚用い、これらと同寸の公知のニッケル極3枚と、微孔性フィルムとナイロン不織布とからなるセバレータとを組合せて、5種類のニッケル亜鉛蓄電池(公称容量約2Ah)A～Eを構成した。

これら5種類のニッケル亜鉛蓄電池A～Eについて、500mAで5時間充電し、4Aで電池電圧が1.3Vになるまで放電するという一連の充放電サイクルを、電池容量が1.5Ahに落ちるま

- 8 -

で繰り返し行ない、その時のサイクル数をサイクル寿命とした。この結果を第2表に示す。尚、第2表に示したサイクル数は、ニッケル亜鉛蓄電池A～Eを夫々10個作り、それぞれ充放電サイクル試験した時の、最もサイクル数の低いもの2つを除いた残り8つのサイクル寿命の平均値である。

第3表

溶解度積(K_{sp})	
水酸化マグネシウム	1.8×10^{-11}
水酸化カルシウム	5.5×10^{-6}
水酸化ストロンチウム	9×10^{-4}
水酸化バリウム	(易溶性)

これら4つの水酸化物のうち、水酸化マグネシウムは溶解度積が非常に大きく、このため、反応未関与物質として電極作製時の粒子形状がそのままずっと保たれるだけで水酸化イオンを補給すべく電解液中に溶出することなく、高率放電におけるサイクル特性向上には寄与しない。また、水酸化カルシウムは溶解度積が差程大きくなく、電解液中に溶出して水酸化イオンを補給する働きはするが、放電生成物である亜鉛

- 10 -

酸イオンと反応し、生成した亜鉛酸カルシウムが固化するために亜鉛極表面が高密度化し、集電体からの陰極活性物質の剥離が起こり易くなり、サイクル特性は逆に悪くなってしまう。更に、水酸化バリウムは易溶性であることから、電解液中に溶出して水酸イオンを補給する効果はあるものの、詳しい理由は不明であるが、高率放電におけるサイクル特性向上には差程寄与しない。以上の理由により、水酸化ストロンチウムのみが高率放電におけるサイクル特性向上に寄与するものと思われる。

次に、水酸化ストロンチウムの好ましい添加量について調べるべく、酸化亜鉛及び金属亜鉛からなる陰極活性物質、水酸化インジウム、及び水酸化ストロンチウムの合計量に対する水酸化ストロンチウムの添加量を0, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20重量%と夫々変えて作った亜鉛極を、それぞれ公知のニッケル極と組合せて公称容量約2Ahのニッケル亜鉛蓄電池を作り、これらの電池を上記と同じ条件で一連の充放電

サイクル試験を行ない、サイクル寿命を求めた。結果は添付図面に示す通りであり、水酸化ストロンチウムの添加量として効果的なのは1～10重量%の範囲であると判断でき、1重量%未満ではサイクル寿命を向上させる効果が少なく、また10重量%超であると水酸化ストロンチウムの反応未闇与量増大により亜鉛極の容量低下が顕著となる。

〈発明の効果〉

以上のように、この発明のアルカリ亜鉛蓄電池によれば、高率放電のサイクルにおける陰極活性物質粒子の粗大化等が効果的に防止されるため、高率放電に対しても十分なサイクル寿命が得られるという効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

図面は水酸化ストロンチウムの添加量と電池のサイクル寿命との関係を示したグラフである。

- 11 -

- 12 -

